

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Аль-Итхави Вахаб Кхухаир Ахмеда
«Разработка методов механосинтеза оксо- и азацепных
олиго/полимеров и их производных», представленную
на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 2.6.10 – Технология органических веществ

Диссертационное исследование Аль-Итхави В.К.А. посвящено использованию механополиконденсации в условиях измельчения в шаровой мельнице для получения гетероцепных полимеров, содержащих мономерные блоки различной природы и строения.

Актуальность темы. В последние годы «зеленые методы» лабораторного и промышленного синтеза привлекают внимание исследователей в связи с необходимостью снижения экологической нагрузки на окружающую среду. Возникает необходимость разработки экологически-безопасных и малоотходных технологий создания новых функциональных материалов. В этом плане механохимические процессы имеют большие перспективы. Они позволяют минимизировать реакционные стадии, проводить реакции без использования катализаторов, в массе или в водной среде, при комнатной температуре. На сегодняшний день исследования механосинтеза не систематизированы и малоприменимы для масштабирования в промышленное производство. Соответственно, проведение исследований по систематизации условий механосинтеза полимеров и получение данным методом новых представителей полифункциональных полимеров является **актуальным**.

В связи с этим, целью данной работы является изучение возможности применения механополиконденсации в условиях измельчения в шаровой мельнице для получения оксо- и азацепных олигомеров и полимеров, содержащих мономерные блоки различной структуры. Отсюда и задачи, которые поставил перед собой автор рассматриваемой диссертации: проанализировать литературные данные по механосинтезу олигомеров и полимеров; подобрать оптимальные условия синтеза в зависимости от природы реагентов и конечного продукта; установить структуру полученных продуктов и определить их молекулярную массу; изучить влияние природы реагентов и условий синтеза на структуру конечного продукта; исследовать прикладные свойства полученных продуктов.

Научная новизна и теоретическая значимость исследований и полученных в работе результатов не вызывают сомнений. Автором впервые разработаны эффективные методы механосинтеза функциональных полимеров, содержащих в своем составе фрагменты ароматических иминов, мочевины, полиэфиров, фенолов, хромана, пентиптицена, (аза)гетероциклов и остатков фосфорных кислот. Впервые показана возможность проведения механополиконденсации в условиях реакции Кабачника-Филдса с образованием полимерных аминотетилфосфонатов. Впервые методом механосинтеза синтезированы полимеры на основе дибензо[*a,c*]феназина и 2,5-дигидропирроло[3,4-*c*]пиррол-1,4-диона, пентиптицен-содержащие полиэфиры и поликарбонаты. Необходимо отметить, что автором впервые проведен механосинтез хиральных полиэфира и поликарбоната с участием природного соединения эквола.

Практическая значимость полученных Аль-Итхави В.К.А. результатов также вполне очевидна и понятна, и заключается в разработке эффективных технологических методов получения широкого ряда гетероцепных олигомеров и полимеров, имеющих различную природу, геометрию и степень полимеризации. Кроме этого, продемонстрированы электрохимические свойства феназин-содержащих полимеров, а также показана способность некоторых полимочевин давать сенсорный отклик на анионы.

Структура диссертации. Диссертация имеет традиционный формат и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы. Текст работы изложен на 149 страницах, имеется 5 таблиц, 52 рисунка и 34 схемы. Список цитируемых работ включает в себя 259 ссылок.

Во введении обоснован выбор тематики и конкретных объектов исследования, показана актуальность работы, научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель и задачи исследования.

В литературном обзоре собрана и проанализирована имеющаяся информация о механосинтезе полифункциональных полимеров, в том числе проводящих полимеров, полистиролов, поли(2-винилнафталина), полиазаметина, полифенилонов, полианилинов и полиаминов. Автором рассмотрены примеры механосинтеза биополимеров и биodeградируемых полимеров, а также представлен механосинтез органических пористых полимеров. Определенное внимание в литературном обзоре уделено механохимической постмодификации полимеров.

Хочу подчеркнуть факт наличия в литературном обзоре самых современных статей и монографий, 68 литературных источников опубликовано в период с 2020 года, что свидетельствует об актуальности и перспективности выбранной автором темы.

В целом, следует отметить, что литературный обзор хорошо организован и логически выстроен, в нем содержится обоснованная мотивация выбора темы диссертационной работы и объектов исследования.

Глава 2 состоит из 6 подглав и посвящена обсуждению полученных результатов.

В разделе 2.1 описан механосинтез полиазаметинов. Автором получены полимеры, содержащие фрагменты феназина, и представлены данные о синтезе полимеров на основе дикетопирролопиррола. Полученные полимеры охарактеризованы методами ИК и ЯМР-спектроскопии. Ввиду низкой растворимости полимеров в ТГФ, автор не смог определить среднечисловую молекулярную массу методом ГПХ. Тем не менее, в работе представлены среднечисловые молекулярные массы полимеров, полученные путем анализа концевых групп. Также в данном разделе приведены результаты проведенного масштабирования синтеза полиазаметина 15, и установлено, что выход данной реакции практически не изменяется с увеличением загрузки реагентов.

Следующий раздел 2.2 представляет данные по механосинтезу полимочевин. Автором был выбран метод получения полимочевин путем взаимодействия диаминобифенилов с трифосгеном и диэтилкарбонатом. Проведение данной реакции с диэтилкарбонатом не увенчалось успехом, а в случае трифосгена были получены полимочевины, строение которых подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Путем анализа концевых групп определены среднечисловые молекулярные массы полимеров.

Один из самых интересных разделов диссертации (раздел 2.3) посвящён механосинтезу полиэфиров и поликарбонатов.

В частности, в рамках исследования были разработаны методы механосинтеза пористых полимеров на основе производных иптитена, являющихся перспективными мономерными блоками для синтеза оксоцепных полимеров благодаря наличию так называемого «свободного объема». В развитие исследований автором были синтезированы и классические поликарбонат и полиэфир путем взаимодействия бисфенола с трифосгеном. Автору удалось получить полимеры новых структурных форм

и охарактеризовать их с использованием методов ЯМР и ИК-спектроскопии. С помощью ЯМР ^1H анализа по концевой группе были определены среднечисловые молекулярные массы указанных полиэфиры и поликарбонатов.

Автором продемонстрирована возможность применения механосинтеза и для получения хиральных полимеров. На основе эквола были получены новые хиральные полимеры, структура которых подтверждена спектральными методами.

Раздел 2.4 представляет результаты механосинтеза фосфорсодержащих полимеров. Путем трехкомпонентной реакции между диаминодифенилом, диэтилфосфонатом и терефталевым альдегидом в присутствии небольших количеств соразтворителя (1,4-диоксан или ДМСО) в условиях шарового измельчения был получен α -аминометилфосфонат. Представленные данные ЯМР ^{13}P спектроскопии подтверждают присутствие фосфорсодержащего фрагмента в макромолекулярной цепи.

Области возможного применения полученных полимеров определяются их свойствами, соответственно, в разделе 2.5 представлены результаты исследований прикладных свойств полученных полимеров. Были исследованы электрохимические свойства феназин-содержащих полимеров и показано, что данные полимеры обладают достаточно низкими значениями запрещенной зоны, что дает возможность их использования в качестве материалов для молекулярной электроники. Показана способность полимочевин к селективному флуоресцентному обнаружению гидроксид- и фторид-аниона в растворах.

В заключительном разделе второй главы (раздел 2.6) приведен материальный баланс получения полиазаметина 15.

В главе 3 представлены характеристики используемых соединений, методики синтеза гетероцепных олигомеров и полимеров и аналитические данные для полученных продуктов, а также приведена информация об используемом оборудовании и дано описание физико-химических методов исследования. Хочу подчеркнуть, что использование комплекса современных физико-химических методов исследований обеспечивает **высокий уровень** работы Аль-Итхави В.К.А.

В заключении сформулированы основные научные и практические результаты работы, которые соответствуют целям и задачам исследования, а также положениям, выносимым на защиту.

Материалы диссертации опубликованы в 5 научных статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ. Подана заявка на патент. Работа была представлена автором и обсуждалась научным сообществом на всероссийских и международных конференциях, опубликовано 5 тезисов доклада.

При ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертации, возник ряд **вопросов и замечаний**:

1. В диссертации отмечено (стр. 49), что оптимальное время реакции для механосинтеза составляет от 1 до 6 часов, а оптимальная скорость вращения 500 об/мин и выше. Почему при реакции между 4-нитробензальдегидом и 4,4'-диаминобифенилом (Таблица 2.1) автор ограничился только двухчасовым временем реакции? Будет ли возрасти степень конверсии при увеличении скорости вращения, например, до 600 об/мин? Что в данном случае является наиболее оптимальным для роста степени конверсии: увеличение времени реакции или скорости вращения?
2. Важной характеристикой полимеров являются среднечисловая молекулярная масса. Однако, в связи с низкой растворимостью полимеров в ТГФ, среднечисловая молекулярная масса для большинства полимеров методом ГПХ не была определена. Почему определение среднечисловой молекулярной массы не проводили в других растворителях?
3. При получении методом механосинтеза фосфорсодержащих полимеров в реакционную среду добавляли в небольшом количестве 1,4-диоксан или ДМСО. Что происходит в системе в отсутствие данных растворителей? Какова их роль в данной реакции?
4. Обращает на себя внимание отсутствие в диссертации ЯМР ^{13}C спектров полимеров. Считаю, что наличие указанных спектров (хотя бы для некоторых представителей различных классов синтезированных полимеров) сделало бы этот материал более выигрышным.
5. Синтезированные полимеры 12 и 22 обладают достаточно низкими значениями запрещенной зоны, что дает возможность их использования в качестве материалов для молекулярной электроники. Есть ли, какие-то конкретные планы по применению синтезированных полимеров?
6. Автором показана способность полимочевин к селективному флуоресцентному обнаружению гидроксид- и фторид-аниона в растворах. Было бы полезно привести сравнение полученных полимочевин с применяемыми на практике материалами.

7. В экспериментальной части не приведено, на каком приборе регистрировались ИК-спектры и выполнялся элементный анализ.

8. Для всех полимеров указано, что $T_{пл} > 250^{\circ}\text{C}$. Хотелось бы видеть более точные характеристики $T_{пл}$ полимеров, что можно легко определить методом ДСК. Автором получен целый ряд оригинальных гетероцепных высокомолекулярных соединений, содержащих мономерные блоки различной природы и строения, и знание термических характеристик полимеров позволит расширить область их применения, в том числе использовать и при повышенных температурах.

9. Хотелось бы подчеркнуть наличие в диссертации качественных и информативных схем реакций, но при этом наблюдается нечеткость некоторых рисунков, представляющих спектры (рис. 2.1-2.5, 2.9, 2.11, 2.22-2.23).

10. Диссертация написана хорошим научным языком и достаточно аккуратно оформлена. Однако в тексте все же встречаются немногочисленные опечатки и неудачные выражения (стр. 12, 14, 43, 48, 51, 54-56). Кроме того, в таблицах на стр. 92 и 95 наблюдается смещение строк.

Высказанные вопросы и замечания не являются принципиальными и не снижают общую высокую оценку работы.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, не вызывают сомнений. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации Аль-Итхави В.К.А., а выводы – суть полученных результатов диссертационной работы. Достоверность полученных результатов подтверждается большим числом проведенных экспериментов, воспроизводимостью характеристик синтезированных продуктов и квалифицированным использованием современных физических методов исследования: ^1H ЯМР, УФ-, ИК- и флуоресцентной спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и элементного анализа.

В связи с вышеизложенным, можно утверждать, что диссертационная работа Аль-Итхави В.К.А. имеет целостный характер и является завершенным исследованием, в котором содержится **решение научно-практической задачи** по разработке научных основ механосинтеза гетероцепных олигомеров и полимеров, содержащих разнообразные мономерные блоки. Основные результаты, полученные автором лично или при его непосредственном участии, являются новыми и представляют научный и практический интерес.

По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени достоверности и обоснованности выводов диссертационная работа Аль-Итхави В.К.А. **полностью отвечает всем требованиям**, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а также соответствует паспорту специальности **2.6.10 – Технология органических веществ**, а ее автор – **Аль-Итхави Вахаб Кхудхаир Ахмед** – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности **2.6.10 – Технология органических веществ**.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения
«Институт технической химии
Уральского отделения Российской академии наук»
– филиал Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Пермского федерального
исследовательского центра Уральского отделения
Российской академии наук
Старший научный сотрудник лаборатории биологически
активных соединений

Марина Николаевна Горбунова
13 ноября 2023 г.

Адрес организации:
614013, г. Пермь, ул. Королева, 3
Тел. 8(342)237-82-66, 8(912)8863757
E-mail: mngorb@yandex.ru

Подпись М.Н.Горбуновой заверяю:
Ученый секретарь «Института технической химии
Уральского отделения Российской академии наук»
– филиала Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Пермского федерального
исследовательского центра Уральского отделения
Российской академии наук,
кандидат технических наук

Галина Викторовна Чернова

